

PCT/JP00/00875

09/913611

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

17.05.00

JP00/875

EJU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 2月18日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第040518号

出願人  
Applicant(s):

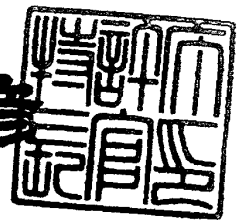
昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3046998

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H110021

【提出日】 平成11年 2月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/83

【発明の名称】 炭素繊維織布およびその製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 昭和電工株式会社 大町工場

    【氏名】 南波 洋一

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 昭和電工株式会社 大町工場

    【氏名】 増子 努

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

    【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

    【識別番号】 100094237

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010227

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

特平 1 1 - 0 4 0 5 1 8

【物件名】            要約書    1

【包括委任状番号】    9702281

【ブルーフの要否】    要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素繊維織布およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 体積固有抵抗  $0.2$  オーム・cm 未満、ガス透過率  $1500$  cc/cm<sup>2</sup>/hr/mmHg 以上の特性を持つ厚さ  $0.05 \sim 0.3$  mm、かつ炭素繊維の厚さ方向の配向成分が炭素繊維全体の  $1/3$  以上あることを特徴とする炭素繊維織布。

【請求項 2】 セルロース質繊維からなる織布を非酸化性雰囲気下、 $2200^{\circ}\text{C} \sim 3000^{\circ}\text{C}$  にて焼成することを特徴とする請求項 1 記載の炭素繊維織布の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐薬品性、電気伝導性、熱伝導性、ガス透過性、ハンドリング性等に優れ、かつ面内のガス透過性が均一である肉薄の多孔質カーボンシートに関し、特に固体高分子型燃料電池のガス拡散用多孔質カーボンシートに有用なる炭素繊維織布に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の自動車等内燃機関の排ガスによる環境汚染問題から、電気自動車（EV）が開発されているが、このためには、その燃料源として燃料電池の開発が必須であり、より高性能、小型の燃料電池が求められている。

燃料電池には、使用する電解液の種類によりアルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子型等、種々のタイプの燃料電池があるが、低温で稼働でき、扱い易く、かつ出力密度の高い固体高分子型が EV 等の動力源として注目を集めている。

固体高分子型燃料電池は、図 1 に示すように、適度な水分を保持するイオン交換膜とともに、それらの電池反応時に発生する水、ガスを通過処理するための導電性の多孔質拡散シートが重要となる。この拡散シートは、通常多孔質なカー

ボンの薄板が用いられる。(以下多孔質カーボンシートと呼ぶ。)

該固体高分子型燃料電池に用いられるこれらガス拡散用多孔質カーボンシートに要求される特性としては、肉薄であること。ガス透過性が良く、かつシート面内のガス透過性が均一であること。開気孔からなる多孔質シートであること。熱および電気伝導性に優れており、かつ厚さ方向の体積固有抵抗が低いこと。更には、電極セルに組み込むために適度の強度を持ちハンドリング性にすぐれていること等が求められている。

### 【 0 0 0 3 】

今までに、燃料電池用ガス拡散用多孔質カーボンシートとして、特開平 3 - 2 8 5 8 7 3、特開平 5 - 2 5 4 9 5 7 等にて炭素繊維にバインダーとして熱硬化性樹脂を含浸し、焼成、炭化して製造したカーボンシートにおいて、シート面の垂直方向に多数の微細孔を持つ燃料電池用多孔質電極板、空気透過率、熱伝導率、圧縮強度等を改善した燃料電池用多孔質カーボンシートが開示されている。

また例えば特公平 2 - 5 8 3 6 9、特公平 2 - 2 3 5 0 5、特公平 7 - 1 1 5 9 7 0 に示されるように有機繊維、セルロースをもとに、抄紙法による製造が最も安価に該カーボンシートを得る製造法である旨が開示され一部でもテストされてきた。

しかしこれらは、熱硬化性樹脂の含浸、高温炭化焼成処理が必要であるため、量産性に欠けコストが高いという問題があった。

特に、近年になり電気自動車等の開発の進展に伴い、これらに用いられる固体高分子型燃料電池の更なる、安価、高性能化が求められ、同時にガス拡散層用多孔質カーボンシートも、より安価、かつ高性能化が必須となっている。また小型化、軽小化を進めるため 0. 数 mm 以下の従来より薄いものが求められている。

### 【 0 0 0 4 】

#### 【発明が解決しようとする課題】

上記に開示されているような抄紙法による多孔質カーボンシートに関しては、以下のような根本的な問題を抱えている。

- 1) 有機繊維を抄紙してシートにするため、抄紙ロール工程で繊維が寝てし

まう。つまり繊維方向が沿層方向に並んでしまうため、貫層方向の熱、および電気伝導性が劣る。この為、導電性のカーボン粉末等を抄紙時に配合し電気伝導度を上げてやる必要があり、この結果、機械的強度やガス透過性を低減させる等の不具合があった。

- 2) 抄紙したシートを樹脂液に浸す工程を経るため、少なからず多孔質カーボンシート中に、有効に作用しない閉気孔を内在させてしまう。このため、ガス透過性が向上しない。
- 3) 肉薄の製品を作ろうとすると、もととなる抄紙シートを薄くせねばならず、抄紙法としては製造が難しくなる。これは抄紙シートの面内均一性を保つのが非常に困難となり、この結果として面内のガス透過性の不均一を生じることとなる。
- 4) 抄紙シートを樹脂に浸し、熱処理した多孔質カーボンシートは、弾性が少なく固く脆いため、電池の組み立て作業時のハンドリング性が良くない。

これらの要求応えるには、従来の抄紙法では問題があることから新たな製法改良が求められていた。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記状況に鑑み鋭意検討した結果、セルロース質繊維からなる織布をそのまま、非酸化性雰囲気下 2 2 0 0 ℃ 以上、3 0 0 0 ℃ 以下に炭化焼成することにより、厚さ 0. 0 5 ~ 0. 3 mm、電気比抵抗 0. 2 オーム・cm 未満、ガス透過率 1 5 0 0 cc / cm<sup>2</sup> / hr / mmA g 以上の炭素繊維織布が得られ、またこの炭素繊維の厚さ方向の配向成分が炭素繊維全体の 1 / 3 以上を占め、ガス拡散用多孔質カーボンシートの用途に好適であり、これを燃料電池に使用することができることを、見いだした。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明の実施の形態】

さらに詳細に本発明について説明すれば、本発明による炭素質繊維織布は、セルロース質繊維からなる繊維を炭化焼成しているため、元の繊維の糸自体が柔

らかく自由な方向性を持っておるため、剛直な炭素繊維を織った炭素繊維織布に比べても繊維は寝ておらず、また前記の抄紙法による多孔質カーボンシートを構成する繊維に比べても遥かに貫層方向の配向度合いが大きい。本発明において炭素繊維の厚さ方向の配向成分は、炭素繊維全体の  $1/3$  以上である。炭素繊維の配向成分は、微細組織の網面の配向方式とその配向度合いから配向度を SEM 観察等により推定することができる。炭素繊維の厚さ方向の配向成分が炭素繊維の全体の  $1/3$  以下では、貫層方向の熱伝導性、電気伝導性が不足し、固体高分子型燃料電池のガス拡散用カーボンシートに所望の物性が得られない。

従って、本発明による炭素繊維織布は貫層方向の熱伝導性、電気伝導性に優れる。

また、本発明による炭素繊維織布は、樹脂液に浸す工程が無いいため、繊維自体の気孔を閉鎖することなく、開気孔率が向上する。同時に、樹脂の熱溶融、硬化が無く、原料は溶融せず固相炭化するセルロース質繊維を出発点としているため、繊維同士が固着せず、ロール等での圧縮を必要としないため、焼成前のグリーン織布の有している繊維配向形態をそのまま製品である炭素繊維織布中に反映すると同時に、最終的に強度に優れ、ハンドリング性が良い。

また、抄紙法のような樹脂、カーボン粉末等の含浸等が無いため、肉薄のシートを製造するのに適している。

本発明の炭素繊維織布は炭化率が低いこともあり、炭化焼成中の収縮が大きい。従って所要とする厚さより厚めのセルロース質繊維を原料とすることが必要で、収縮率を事前のテストにて調べておく必要がある。

本発明に使用する原料は、織り布であるため、ガス透過のための面内の孔数、面内の均一性は織り方によりコントロール可能であり、抄紙法によるペーパーの面内の密度のばらつきの大きさを考えると、市販の織布の均一性が焼成後の面内のガス透過性に反映されるので、当然本発明は、その均一性に優れている。

なお、本発明の原料のセルロース質繊維からなる織布は、綿、麻等の天然セルロース繊維の布でも、ビスコース人絹、アセテート人絹等の人造セルロース繊維の布でもかまわない。

織り方は、平織り、アヤ織り等各種考えられるが、面内の均一性の点からは

縦横糸太さが同一の平織りが好ましいが、何ら制限されるものではなく、これらは容易に市販の織布が利用できる。

本発明においては、セルロース質繊維織布を 2 2 0 0 ℃ ~ 3 0 0 0 ℃ にて焼成する。焼成温度は、低いほうが透過率は大きくなるが、焼成温度が 2 2 0 0 ℃ 未満では、炭化が不十分であり十分に低い固有抵抗値が得られず、3 0 0 0 ℃ を超えると原料の繊維が燃えてしまう。

なお、焼成はアルゴンガス、窒素ガス等の非酸化性雰囲気で行う必要がある。

#### 【 0 0 0 7 】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

厚さ 0. 3 m m の市販平織り綿布（糸太さ 0. 2 m m ）を用いてテスト用グリーンサンプルとした。

グリーンサンプルを 4 0 0 m m 角に裁断し、黒鉛板に挟持した状態で電気炉にてアルゴン雰囲気下 1 週間をかけて 9 0 0 ℃ に炭化焼成した。

該炭化シートは厚さ 0. 2 0 m m , 3 3 0 m m 角の外観良好なグリーンサンプルである平織り綿布の形態を残していた。

この炭化シートを黒鉛板に挟持し、表 1 に示す各温度にてアルゴン雰囲気下 1 日かけて焼き上げ黒鉛化した。

黒鉛化されたシートは同様に厚さ 0. 1 5 ~ 0. 1 6 m m , 3 2 0 ~ 3 2 2 m m 角の外観良好なグリーンサンプルと同様の形態を残していた。この約 3 2 0 m m 角の各炭素繊維織布を均等に 2 5 分割し諸物性を測定した。

孔径、気孔率については、水銀圧入法により、体積固有抵抗は直流 4 端子法による沿層方向の測定値である。ガス透過率については、3 0 0 0 m l / m i n の空気を該シート 5 0 c m 2 に透過させたときの差圧から以下の式により計算した。

$$\text{ガス透過率} = 3 0 0 0 \text{ (m l / m i n)} / 6 0 \text{ (m i n)} / 5 0 \text{ (c m 2)} / \text{差圧 (m m A q)}$$

表 2 に該 2 5 個のサンプルの諸物性の測定値を示す。

参考値として従来の抄紙法により製造した特公平 2-58369 に開示された値を表 2 に併記する。

また実施例で得られたシートの圧縮強度は、40~50 Kg f / c m 2 でカーボンシートとして充分使用に耐えるものであった。

【0008】

【表 1】

黒鉛化温度条件

	黒鉛化温度   ℃
実施例 1	2300
実施例 2	2200
実施例 3	2400
実施例 4	2600
比較例 1	1000

【表 2】

各種測定値（範囲で示したものは 25 個の最大、最小値）

	嵩密度 g / cm <sup>3</sup>	孔径 μm	気孔率 %	体積固有抵抗 オーム・cm	ガス透過率 cc / cm <sup>2</sup> / hr / mmAq
実施例	0.32	65	79	0.12	1760
1	~0.31	~60	~76	~0.11	~1630
2	0.30	62	77	0.11	1660
	~0.30	~59	~75	~0.11	~1630
3	0.29	60	75	0.10	1650
	~0.28	~58	~74	~0.10	~1600
4	0.28	59	74	0.09	1620
	~0.28	~58	~73	~0.09	~1580
比較例	0.30	37		0.17	3600
1	~0.31	~35	55	~0.16	~3400
参考値					
1	0.27	36	69	0.14	—
2	0.27	58	59	0.16	—
3	0.29	62	59	0.17	—

【0009】

【発明の効果】

本発明によれば、安価な市販のセルロース繊維織布のみを原料として、抄紙、樹脂含浸、焼成等の複雑な工程を経ず焼成のみの工程で、燃料電池用のガス拡散用多孔質カーボンシートとして優れた性能を有する炭素繊維布が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の多孔質シートを使用する固体高分子型燃料電池の基本構成を示す断面図。

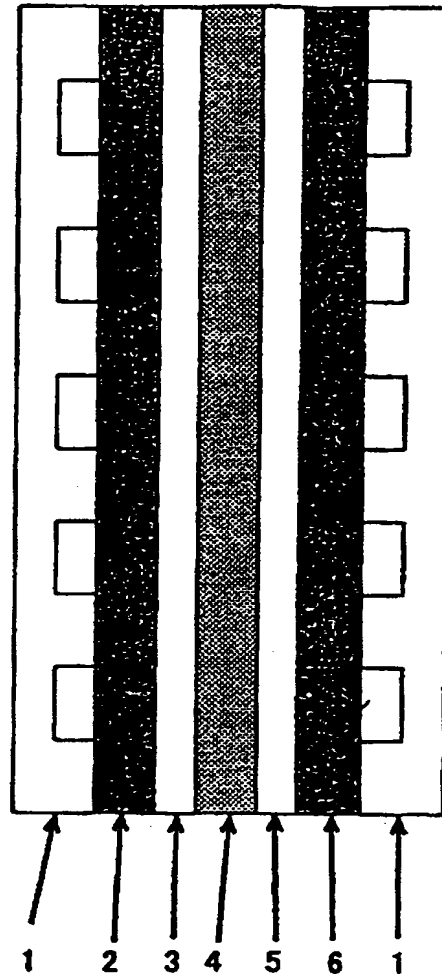
【符号の説明】

- 1 溝付きセパレーター板
- 2 多孔性アノードガス拡散シート
- 1 アノード触媒層
- 2 イオン交換膜
- 3 カソード触媒層
- 4 多孔質カソード拡散シート

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池のガス拡散用多孔質カーボンシート等に使  
用される肉薄の炭素繊維織布を安価な原料、簡単な工程にて製造する。

【解決手段】 セルロース質繊維織布を非酸化性雰囲気にて 2 2 0 0 ~ 3 0 0 0  
℃にて焼成することにより、体積固有抵抗 0. 2 オーム・cm 未満、ガス透過率  
1 5 0 0 cc / cm<sup>2</sup> / hr / mmA q 以上の特性を持ち、厚さ方向の配向成分  
が炭素繊維全体の 1 / 3 以上ある厚さ 0. 0 5 ~ 0. 3 mm の炭素繊維織布が得  
られる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第040518号
受付番号	59900142857
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 2月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 2月18日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
氏 名 昭和電工株式会社

